

10-0184846

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C04B 35/48  
B23B 27/14

特許公報  
登録公報日(45) 공고일자 1999년05월01일  
特許番号(11) 등록번호 10-0184846  
登録日付(24) 등록일자 1998년12월21일

(21) 출원번호	10-1993-0700147	(65) 공개번호	특 1993-0701363
(22) 출원일자	1993년01월18일	(43) 공개일자	1993년06월11일
출願時 出願日付	1993년01월18일		
번역문제출일자	PCT/EP 91/01473	(87) 국제공개번호	WO 92/02470
(86) 국제출원번호	1991년08월05일	(87) 국제공개일자	1992년02월20일
(86) 국제출원일자	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크		
(81) 지정국	스페인 프랑스 영국 이탈리아 룩셈부르크 네덜란드 스웨덴 그리스		
	국내특허 : 일본 대한민국 네덜란드 스웨덴 미국 룩셈부르크		
(30) 우선권주장	P40 24 877.1 1990년08월06일 독일(DE) P41 16 008.8 1991년05월16일 독일(DE)		
(73) 특허권자	케라시브 게엠바하 미노베리티브스 케라믹-엔지니어링 볼프람 프리센		
	독일연방공화국 73207 풀링겐 파브릭스트라세 23-29		
(72) 발명자	볼프람 부르거		
	독일연방공화국 디 7310 플로히겐 뮐할텐베그 75		
	스테판 게른샤이머		
	독일연방공화국 디 7316 킨겐 운터도르프 스트라세 18		
	한스 안데르슈		
	독일연방공화국 디 7326 하인닝겐 스트루트베그 12		
	킬리안 프리데리히		
	독일연방공화국 디 7310 플로히겐 탈베그 34		
	지그베르트 레호만		
	독일연방공화국 디 7310 플로히겐 베토벤스트라세 40		
	요하네스 슈나이더		
	독일연방공화국 디 7311 호흐도르프 스타미게커스트라세 4		
	미카엘 프리판		
	독일연방공화국 디 7150 바크나 슈드스트라세 19		
(74) 대리인	이훈		

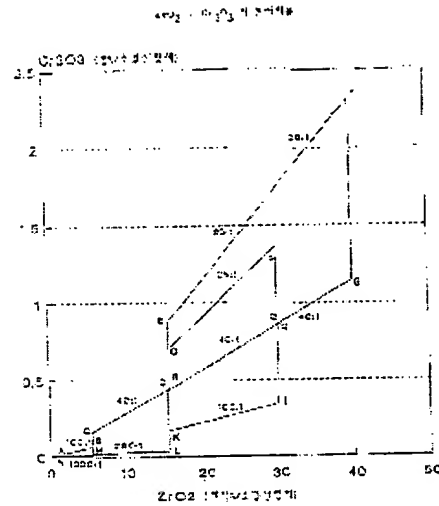
심사관 : 박종범

(54) 소결성형체와 그 이용

요약 要約書

산화알루미늄/산화크롬-혼합결정으로 구성된 소결성형체의 매트릭스 원료에는 2~40 체적%의 안정화 산화물을 함유한 산화지르코늄이 전입되어 있다. 여기서 안정화 산화물의 첨가량은 산화지르코늄이 주로 정방정이 되도록 선택되어 있다. 또한, 안정화 산화물을 함유한 산화지르코늄의 산화크롬에 대한 분자비율이 1,000:1 과 20:1 사이에 있고, 산화지르코늄의 최대 입자크기는 2 $\mu$ m 이다.

# 도표



## 명세서

### [발명의 명칭]

소결성형체와 그 이용

### [발명의 상세한 설명]

DE-A-36 08 854에는 유리나 유리를 함유한 세라믹스로 만들어진 구성부품을 성형할 목적으로 프레스 공구에 쓰이는 산화물 세라믹스 재료의 이용이 진술되어 있다. 매트릭스 원료로는 입방정 산화지르코늄과 정방정 산화지르코늄 이외에 산화알루미늄과 산화크롬과 스피넬(spinel), 그리고 그 합성량으로 볼 때 한계를 명시하지 않은 Al-Cr-혼합산화물  $[\text{Al}, \text{Cr}]_2\text{O}_3$ 가 진술되어 있다. 여기에서는 매트릭스 성분들에 대한 개개의 제한사항들이 서로 동등하게 제시되어 있기 때문에, 특수한 매트릭스 성분을 선별하거나 또는 예를 들어 매트릭스에 전입된 산화지르코늄의 양을 정하는 것에 대한 아무런 학설도 소개되어 있지 않다. 앞에서 언급된 성분들 이외에도, 산화물 세라믹스 재료를 고려할 때 가령 3.5~12의 양이지만 주로 8~10의 양이 되는 산화이트륨( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )이나, 6.0~16 몰%이지만 주로 8~14 몰%의 양이 되는 산화마그네슘( $\text{MgO}$ )이나, 3.5~12 몰%이지만 주로 8~10 몰%인 산화세륨( $\text{CeO}_2$ )과 같은 안정화 산화물들도 제시될 수 있을 것이다. 다결정 매트릭스에 전입된 입자들에 해당하는 입자크기 5~5000nm가 언급되어 있는데, 이것은 0.005~5 $\mu\text{m}$ 에 상응한다.

소위 전이강화(轉移強化) 세라믹스 합성물에 대한 다른 제안은 WO 85/01936에 있는데, 여기에서는 산화크롬을 함유한 산화알루미늄이나 산화크롬을 함유한 몰라이트(mullite)로 만들어진 고용체안체  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ 로 만들어지고 미세분배된 고용체가 들어 있는 것으로 진술되어 있다. 또한 이 세라믹스 합성은 예를 들어 디젤엔진과 가스터빈 같은 고온이용분야를 위해서 제안되었다. 여기서 산화크롬의 양이 3~30 몰%이지만 주로 20 몰%가 되도록 고려한 산화크롬의 함량이 10~20 몰%의 산화하프늄과 함께 작용하여 경도를 좋게 하고 또한 낮은 열전도율을 갖도록 하는데 이용될 것이다. 산화크롬과 산화하프늄의 함량이 증가하면 열전도율이 감소하게 된다. 경도가 괄목하게 증가하는 것은 산화크롬의 농도가 비교적 높을 때에 비로소 가능한데, 다시 말해서 20 몰의  $\text{HfO}_2$ 를 기준으로 산화크롬이 20 몰%일 때 가능하다. 전입된  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ -상(相)의 입자크기에 대해서는 이 문서의 예에서 그 크기를 5 $\mu\text{m}$ 로 규정하고 있다. 그리고 정방정계 변태(變態)가 보존되지 않는 것은 분산된  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ -고용체를 충분히 미세하게 유지하는 것이 불가능했던 점에서 기인한다. 안정화 산화물을 첨가하는 것은 이 문서에서 언급되고 있지 않다. 얻어진 파괴 인성값은 5~약 6.5Mpa/m 범위내에 있다.

EP-A-199 459는 정도가 높은 세라믹스 합성물에 해당하는데, 여기서는 산화지르코늄, 안정화 된 산화지르코늄, 산화지르코늄/산화 하프늄의 고용체, 부분안정화 된 산화지르코늄/산화하프늄의 고용체, 부분안정화 된 산화하프늄 그리고 산화하프늄이 특히 산화니오븀이트륨( $\text{YbO}_2$ )이나 산화탄탈이트륨( $\text{TaO}_2$ )와 같은 산화금속의 혼합물과 함께 작용하는 것으로 제시되어 있는데, 여기서 혼합산화물에 있는 이트륨 미온은 부분적으로 예를 들어  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ 와 같은 SE-금속의 양이온으로 대체되기도 한다. 이 문서의 다른 변이형태에 따르면, 예를 들어  $\text{ZrO}_2$ 와 같이 기술된 세라믹스 합금이, 최소한 5체적%의 양으로  $\text{YbO}_2$ 를 첨가한 상태에서 예를 들어  $\alpha$ -산화알루미늄이나  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 와 또는 몰라이트나 산화탄탈과 혼합될 수 있다. 이 기존의 합성에서 나타난 단점은, Nb 나 Ta를 함유한 혼합산화물 때문에 제조된 세라믹 제품에 대한 다른 입계상(粒界相: boundary layer)이 생기고 또한 많은 이용분야에 대해서 아직 충분

히 높은 연화점으로 조정되지 못하는데 있다.

US-PS 47 70 673은 위와 유사한 방법으로 세라믹 절단공구를 기술하고 있는데, 이 공구는 1~4 몰%의 혼합 산화금속을 함유한 산화지르코늄-합금 20~45%, 그리고 경(硬) 세라믹 합성물 55~80 중량%로 만들어진다. 여기서 혼합된 산화금속은 YNbO<sub>3</sub>, YTaO<sub>3</sub>, MnNbO<sub>3</sub>, MnTaO<sub>3</sub>와 그 혼합물들로 구성되고, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>와 희토류 양이온으로 구성되는데, 이 양이온은 미트륨기를 치환하는 데 이용되고 또한 Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>와 희토류 금속 및 그 혼합물들 중에서 선택된다. 이 희토류 금속들은 La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>로 구성된다. 경세라믹으로는 산화 알루미늄과 가령 사이알론(sialone), SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 이외에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 고려되는데, 여기서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-함량은 약 5 몰% 까지다. 그런데, 여기서도 ZrO<sub>2</sub>에 첨가된 합금성분에 의해 세라믹에서 니오브 혹은 탄탈을 함유한 혼합산화물의 형태에 변화점이 너무 낮게 생기는 단점이 있다.

US-PA 43 16 964는 절단판을 제조하는 데 이용하도록 고려한 합성물에 해당하는데, 이 합성물은 산화지르코늄을 기준으로 해서 약 0.5~5.5 몰%의 산화이트륨, 0.5~10 몰%의 산화세륨, 4 몰%까지의 산화에르븀 그리고 0.5~5 몰%의 산화란탄을 첨가해서 95~5 체적%의 산화알루미늄과 95 체적%의 산화지르코늄으로 구성된다.

EP-A-282 879에 따라 절단판으로도 이용되는 소결 성형체는 휘스커(whisker)를 함유한 매트릭스로 구성되는데, 이 매트릭스에는 무엇보다도 예를들어 탄화규소와 질화규소, 사이알론, 산화알루미늄 그리고 산화지르코늄으로 구성된 입자들도 함유하고 있다. 휘스커는 입자와 동일한 재료로 구성될 수 있다. 여기서는 산화지르코늄이 플라이트와 산화알루미늄 이외에 매트릭스 원료로 언급되고 있다. 게다가 소결성형체가 예를들어 마그네슘이나 크롬이나 미트륨의 산화물 같은 보통의 소결 보조제들을 함유할 수 있다. 희귀토류 원소의 산화물 중에서 탄탄, 사마륨, 가돌리늄, 디스프로슘, 홀름, 에르븀, 톨륨, 이테르븀, 루테튬의 산화물들이 아주 적합한 것으로 진술되어 있다.

절단공구로 이용되며 인성과 내마모성이 아주 높은 세라믹스는 DE-A-35 29 266에 공개되어 있다. 이 재료의 혼합물로는 20~50 중량%의 탄화티타나와 18~79.9 중량%의 산화알루미늄 이외에 0.1~12 중량%의 소결 보조제가 함유되어 있는데, 이 소결보조제는 MgO, CaO, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, NiO, ThO<sub>2</sub>, AlN, TiO, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와/혹은 최소한 하나의 희귀토류 원소의 산화물 중에서 선택된다. 희귀토류 원소의 산화물로는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와/혹은 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 언급되어 있다. 소결보조제는 산화알루미늄에서 입자 성장을 저지하는 데 이용되고 또한 이 소결보조제는 산화알루미늄과 더불어 세라믹스의 소결과정을 촉진시키는 화합물을 이룬다.

EP-A-214 291에는 40~99 몰%까지의 부분 안정화 된 산화지르코늄과 1~60 몰%의 산화알루미늄을 함유하는 소결성형체가 공개되어 있는데, 이것은 나아가서 소결과정을 가속화 하기 위해 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn의 산화물의 미량을 소결 보조제로 함유하고 있다. 정방정상의 함량을 65% 또는 그 이상으로 조정하기 위해 미트륨이나 마그네슘, 칼슘 또는 세륨의 산화물을 이용하는 것이 제안되어 있다. 첨가되는 산화이트륨의 양으로는 1.3~4 몰%가 언급되어 있는데, 이것은 전적으로 혹은 부분적으로 0.01~12 몰%의 안정화하는 보통 산화물에 의해 대체될 수 있다.

EP-A-236 507에는 65% 이상의 정방정상을 가진 산화지르코늄이 진술되어 있는데, 이 산화지르코늄은 60~99 몰%까지의 산화알루미늄으로 구성된 고밀도 세라믹스 바탕체 안에 함유되어 있다. 산화지르코늄을 안정화 하기 위해, 세라믹 합성물을 기준으로 3 몰% 이하의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12 몰% 이하의 MgO 나 CaO, 14 몰% 이하의 CeO<sub>2</sub>가 함유되는 것이 제안되어 있다. 소결성을 더 낮게하고, 입자성장을 억제함과 동시에 아주 높은 밀도를 얻기 위해, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr의 전이금속 산화물이 그 자체로 재료에 함유되거나, 출발합성물의 수산화물, 질화물, 염화물등으로 재료에 함유된다. 이 기존의 재료에는 많은 이용분야에 대해서, 특히 절단가공에 이용하는 절단공구에 대해서 충분히 못한 최대 경도 1,750kg/mm<sup>2</sup>를 가지는 단점이 있다.

최소한 10중량%의 산화크롬이 들어가도록 산화크롬을 산화알루미늄에 첨가하는 것은 내화성 제품을 제조하는데 이용되는 것으로 US-A-4 823 353에 제안되어 있다. 산화알루미늄 대신에 산화알루미늄/산화크롬으로 구성된 혼합물이 선택적으로 들어갈 수도 있다. 소결되기 전의 입자크기가 50 $\mu$ m 까지 허용되는 것으로부터 내화성 제품에 대해 원하는 비교적 높은 기공률과 경미한 파괴 인성이 있다고 추론할 수 있다. 안정화 산화물을 이용하는 것과, 경우에 따라 일정한 변태에 안정화 산화물이 들어있는 것은 언급되어 있지 않다. US-A-4 792 538에서도 내화성 제품을 제조하기 위해 산화크롬이 산화알루미늄 및 산화지르코늄이 함께 들어간다. 여기서 산화크롬의 양은 5~25중량%인데, 주로 16중량%가 들어간다. 또한 기공률은 약 14~15% 범위내에 있는데, 안정화 산화물을 첨가하는 것과 일정한 변태에 산화지르코늄이 들어있는 것은 언급되고 있지 않다.

WO 90/11980는 SrO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분자비율이 0.02~0.2인 알루미늄스트론튬으로 구성된 판형 입자가 ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성된 매트릭스 또는 주로 ZrO<sub>2</sub>로 구성되지만, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>로 구성된 혼합물안에 전입된 세라믹스에 해당한다. 여기서 얻어진 경도값은 산화알루미늄의 함량이 보다 높아지는 경우에도 비교적 낮았다.

예나 지금이나 기존의 재료를 개선시키고, 높은 수준의 내성이 나타나고 쪼는 파괴 인성이 높은 경도와 동시에 연관된 소결성형체를 이용하는 과제가 남아 있다. 본 발명의 과제는 이와같은 요구사항을 충족시키고 그 특성 스펙트럼을 근거로 보다 높은 내마모성을 처리할 수 있는 소결성형체를 이용하도록 하는데 있다. 그래서 이 소결성형체는 절단공구로, 특히 절단판으로 아주 각별하게는 주물과 강철 재료를 절단 가공하는데 이용하는 절단판으로 적합하다. 여기서 또 다른 과제는 연속된 절단과정에서 절단판으로 이용될 수 있는 소결성형체를 제안하는데 있다.

언급된 과제를 해결하기 위해서는 아주 특수한 합성물을 가진 소결성형체를 만드는 것이 필요하다는 사실이 밝혀졌다. 본 발명의 첫번째 실험예에 따라, 안정화 산화물을 함유한 산화지르코늄을 전입함으로써 세

라믹 매트릭스에서 얻어지는 전이강화 이외에, 산화알루미늄/산화크롬으로 구성된 혼합결정을 매트릭스로 배려하고 있다. 나아가서 본 발명에서는 매트릭스 안에 전입된 산화지르코늄과, 알루미늄과 함께 혼합결정을 구성하는 산화크롬이 일정한 분자비율로 나란히 있도록 배려하고 있다. 이런 방법으로 하면, 한편에 정을 구성하는 산화지르코늄의 함량이 감소하면 안정화 산화물의 함량도 감소하는 반면에, 다른 한편에서는 산화알루미늄의 함량이 증가하기 때문이다. 소결성형체의 산화알루미늄을 기준으로 0.004~6.57중량%의 양이 되는 산화크롬이 들어있지만, 산화크롬과 안정화 산화물을 함유한 산화지르코늄이 주어진 분자비율로 되어 있다는 점에 주의하지 않으면 안된다. 안정화 산화물 중에서 산화세륨이 아주 우수한 것으로 나타났다. 다른 장점이 되는 실행예에 따라, 소결 성형체에서 매트릭스 재료의 함량은 최소한 70체적% 이고, 이 매트릭스 재료는 산화알루미늄을 기준으로 0.01~2.32중량%의 산화크롬 함량과 함께 산화알루미늄/산화크롬-혼합결정으로 구성되어 있다. 여기서, 2~30체적%의 산화지르코늄이 매트릭스 안에 전입되어 있고, 산화지르코늄이 산화지르코늄과 산화이트륨으로 구성된 혼합물을 기준으로 0.27~2.85 몰%의 산화이트륨을 가지고 있으며, 최대  $\mu\text{m}$  평균입자 크기상태의 산화지르코늄이 주로 정방형 변태로 되어 있다. 산화지르코늄과 산화이트륨을 기준으로 0.27~2.85 몰%인 산화이트륨의 양은 산화지르코늄을 기준으로 한 0.5~5.4중량%의 산화이트륨에 상응한다. 이러한 소결성형체에서는 특히 산화이트륨을 함유하는 산화지르코늄과 산화크롬 사이의 분자비율이 370:1 ~ 34:1로 되어 있다.

본 발명의 아주 우수한 다른 실행예에 따라 소결성형체는 60~90체적%의 매트릭스 원료로 구성되는데, 여기에서 매트릭스 원료는 67.1~99.2체적% 까지 산화알루미늄/산화크롬-혼합결정으로 구성되고 0.8~32.9체적%까지는 방정식이  $\text{SrAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_6$  인 다른 혼합결정으로 구성된다. 여기서  $x$ 는 0.0007~0.049의 값을 갖는다. 그 나머지 사항에서는 첫번째 실행예와 일치하는 이 실행예에서도 인성이 증가하는 작용은 혼합결정-매트릭스에 전입된 산화지르코늄에 바탕을 두고 있는 반면에, 산화지르코늄의 함량에 의해 경도값이 내려가는 것은 크롬을 첨가함으로써 저지될 수 있다. 산화스트론튬을 첨가함으로써 추가적으로 구성되는, 방정식이  $\text{SrAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_6$  인 혼합결정은 보다 높은 온도에서도 소결성형체 더 나아진 인성을 주는 추가적인 효과를 가진다. 따라서 상승된 온도의 영향을 받더라도 이 소결성형체의 내마모성이 마찬가지로 더 나아졌다. 이 실행예에서도 산화세륨이 아주 적합한 것으로 나타났다. 청구사항들과 기술에 이용된 개념들; 혼합결정은 단 결정의 의미로 이해되는 것이 아니라 오히려 산화알루미늄이나 알루미늄 스트론튬 안에 있는 산화크롬의 고용체를 의미한다. 발명에 따른 소결 성형체는 다결정(多結晶)이다.

다른 실행예에 따라서 원소의 주기율표에 있는 제 4 족과 제 5 족의 금속들의 탄화물이나 질화물이나 질화탄화물이 매트릭스 원료를 기준으로 2~25 체적%의 양이 되도록 하나 또는 여러개가 전입됨으로써 소결 성형체의 내마모성이 더 나아질 수 있다. 이 결정재료의 함량은 주로 6~15체적% 범위내에 있다. 특히 질화티탄과 탄화티탄과 질화탄소티탄이 적합하다.

본 발명의 아주 우수한 다른 실행예에 의해, 안정화 산화물을 함유한 산화지르코늄의 산화크롬에 대한 분자비율이 발명에 따른 소결성형체에 들어있는 산화지르코늄의 함량에 따라 조정되기 때문에, 산화지르코늄의 함량이 적을 때 미량의 산화크롬도 있게 된다. 여기서 산화지르코늄대 산화크롬의 분자비율이 특히 다음 범위내에 있도록 조정된 것으로 밝혀졌다.

2~5 체적%의 산화지르코늄 1000:1~100:1

5~15 체적%의 산화지르코늄 200:1~40:1

15~30 체적%의 산화지르코늄 100:1~20:1

30~40 체적%의 산화지르코늄 40:1~20:1

주로 정방형 변태로 된 산화지르코늄을 조정하기 위해서는 본 발명에 따라 산화지르코늄의 입자크기가 2  $\mu\text{m}$ 를 초과하지 않도록 조정할 필요가 있다. 5 체적% 까지 허용된, 입방형 변태로 된 산화지르코늄 이외에 단사정 변태의 미량이 허용된다. 그러나 이 단사정 변태는 마찬가지로 최대값인 5 체적%의 양을 초과해서는 안되고, 주로 2 체적% 이하의 범위내에 있어야 하는데, 심지어 1 체적% 이하의 범위내에 있는 것이 아주 유리하다. 그래서 주로 90 체적% 이상이 정방형 변태로 되어 있다.

소결 성형체에는 특허청구 사항에 진술된 성분들 이외에, 본 발명의 다른 우수한 실행예에 따라 그 양이 0.5 체적%를 초과하지는 않지만 아주 불가피한 방법으로 칼러들거나 불순물들이 함유되어 있기 때문에, 소결성형체는 전적으로 산화알루미늄-산화크롬-혼합결정으로 구성되거나 또는 방정식이  $\text{SrAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_6$  인 혼합결정으로 구성되거나 또는 안정화 산화물을 함유하여 소위 혼합결정으로 된 매트릭스 안에 전입된 산화지르코늄으로 구성된다. 예를들어 산화알루미늄과 산화마그네슘이 함께 들어갈 때 생기는 입계상과 같은 다른 상이나 또는  $\text{YbO}$ , 나  $\text{YtO}$ , 와 같이 기술 상태에서 알려진 첨가물이나 생겨나 충분히 높지 않은 변화점을 보이는 다른 결정상이 발명에 따른 소결성형체에서는 나타나지 않고 있다. 기술상태에서 알려진 Mn, Cu, Fe의 산화물도 마찬가지로 다른 상(相)을 이루게 되는데, 이것들은 변화점이 낮아지도록 하고 결과적으로 모서리 내성이 작다. 따라서, 본 발명에서는 이런 재료가 들어가는 것이 배제되었다.

특히, 산화지르코늄의 양은 30 체적% 이상이 되지 않는다. 산화지르코늄의 양은 각별히 15 체적% 이상이 되지 않기도 한다. 산화지르코늄의 양이 15~30 체적% 범위내에 있다면, 안정화 산화물을 함유한 산화지르코늄과 산화크롬간의 분자비율은 아주 우수하게 40:1~25:1 이 된다.

본 발명의 아주 우수한 다른 실행형태에 따라서 정방정 변태로 된 산화지르코늄의 함량이 95 체적% 이상인 반면에, 전체적으로 5 체적% 이하의 함량만이 입방정과/혹은 단사정 변태로 되어 있다. 전입된 산화지르코늄의 입자크기를 0.2~1.5 $\mu\text{m}$  범위내에서 유지하는 것이 아주 우수하다. 이에 반해서 산화알루미늄-산화크롬-혼합결정의 평균입자크기는 0.8~1.5 $\mu\text{m}$  범위내에 있는 것이 아주 적합한 것으로 밝혀졌다. 원소주기율표의 제 4 족과 제 5 족에 있는 금속의 탄화물과 질화물과 질화탄화물이 추가적으로 들어감에, 이것들의 입자크기가 0.8~3 $\mu\text{m}$  범위내에 있다. 방정식이  $\text{SrAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  인 혼합결정의 입자는 길이와 두께 비율이 5:1~15:1의 범위내에 있다. 여기서 그 최대길이는 12 $\mu\text{m}$ 이고, 그 최대두께는 1.5 $\mu\text{m}$ 이다.

본 발명에 따른 소결성형체의 비커스 경도(pyramid hardness)는 1,750[HV<sub>0.05</sub>] 이지만 주로 1,800[HV<sub>0.05</sub>] 이상이 된다.

본 발명에 따른 소결성형체의 미세구조에는 미세균열이 없고, 기공도는 1.0%를 초과하지 않는다. 나아가서 이 소결성형체는 휘스커도 함유할 수 있는데, 이 휘스커는 탄화규소로 구성되지 않는다.

이 소결성형체는 예를들어 산화마그네슘 같이 다양하게 입자성장 억제제로 이용되는 물질들이 전혀 들어 있지 않다.

소결과정이 진행되는 동안에 산화안정제가 ZrO<sub>2</sub>-격자 내에서 용해되어 그 정방정 변태를 안정화 한다. 소결 성형체를 제조하고 또한 원하지 않는 다른 상이 나타나지 않는 결합구조를 얻기 위해서, 주로 고순도의 천연원료가 들어가는데, 이 천연원료로는 예를들어 순도가 99% 이상인 산화알루미늄과 산화지르코늄이 있다. 여기서 특히 불순물의 함유도가 근본적으로 더 낮아진다. 제조가 끝난 소결 성형체를 기준으로 SiO<sub>2</sub>의 함량이 0.5 체적% 이상이 되는 것은 아주 바람직하지 못하다. 이 규정에 벗어나는 경우지만, 산화지르코늄 내에는 산화하프늄이 2중량% 이하의 미량으로 불가피하게 들어있다.

본 발명에 따라 소결성형체는 산화알루미늄/산화지르코늄/산화크롬과 안정된 산화물을 무압소결(無壓燒結) 하거나 가열가압 하므로써 제조되거나 이 성분들의 혼합물이 들어가는데, 이 혼합물에는 원소의 주기율표에 있는 제 4 족과 제 5 족의 질화물과 탄화물과 질화탄화물이 한 가지 또는 여러가지로 첨가된다. 산화이트륨과 산화크롬을 첨가하는 것은 크롬산이트륨(VCrO<sub>4</sub>)의 형태로도 할 수 있는 반면에, 산화스트론튬을 첨가하는 것은 주로 스트론튬염의 형태로, 특히 탄산스트론튬(SrCO<sub>3</sub>)의 형태로 할 수 있다. 여기서 무압소결이란 개념은 대기 조건하에서 이루어지는 소결뿐만 아니라 보호가스가 있는 상태에서 혹은 진공 상태에서 이루어지는 소결을 포괄하고 있다. 성형된 물체는 우선 이론밀도의 90~95% 까지 압력없이 예비소결이 진행된 다음에 연속해서 등열(等熱) 프레스나 가스가압 소결에 의해 치밀하게 된다. 이로 인해서 이론밀도는 99.5% 이상의 값까지 상승할 수 있다.

소결 성형체의 주요 이용분야는 증기와 섬유제품과 금속박을 절단하는 절단공구로 이용하는 데 있지만, 이 소결 성형체는 주로 연속된 절단작업 과정으로 주철이나 강철재료를 절단하는데 필요한 절단판으로 이용된다. 여기서 가공중인 제작품이 작고 매끄러운 절단판들이 시간적으로 연속해서 많이 따라다니는 것을 생각할 수 있다. 또한, 절단판이 가공중인 제작품과 맞물려 있는 동안 섬하게 가열되었다가 다음 순서에서 다시 맞물릴때 잠시 냉각되기 때문에 절단판에 열변화 부하가 생기게 된다.

아래에 있는 예들은 본 발명을 설명하는데 이용된다.

[예 1~18과 비교예]

여러가지 세라믹 혼합물들이 혼합분쇄에 의해 제조되었다. 이 분쇄된 혼합물에 임시 결합제가 첨가된 다음, 이어서 이 혼합물이 분무건조된다. 그 다음에 이 분무건조된 혼합물로 부터 녹색용체가 프레스되고 나서 표에 있는 사항에 맞도록 압력없이 소결되거나 예비소결되고 또한 아르곤이 있는 상태에서 가스가압 소결과정이 이루어진다. 표 1 에는 제조된 소결성형체의 계산된 합성물들이 제시되어 있다.

표 1 의 마지막 가로난에 체적%로 제시된 매트릭스 함량은 제시된 합성물의 모든 함량을 포괄하는데, 산화지르코늄과 안정화 산화물은 예외다.

표 2 에는 표 1 에 따른 예들의 조사결과가 요약되어 있다.

표에서 기호들이 의미하는 것은 다음과 같다 :

A : 압력없이 소결됨.

B : 압력없이 예비소결되고, 예비소결된 다음 아르곤이 있는 상태에서 가스가압 소결됨.

D : 이론밀도와 비교해서 퍼센트로 나타낸 밀도.

E : 탄성계수

$\sigma_{0.2}$  : 굽힘 파괴인성, 4점 시험방법에 따라 측정함(DIN 51110)

K<sub>10</sub> : 파괴인성

HV<sub>0.05</sub> : 비커스 경도, DIN 50113에 따라 측정함

$\sigma_{0.2, 1200}^{\circ\text{C}}$  : 1200°C 에서의 굽힘파괴인성, 3점 시험방법에 따라 측정함.

$\sigma_{0.2, RT}^{\circ\text{C}}$  : 상온에서의 굽힘파괴 인성, 3점 시험방법에 따라 측정함(굽힘파괴인성  $\sigma_{0.2, 1200}^{\circ\text{C}}$  에 대한 비교값)

제1도는 본 발명에 따라 주로 조정될 수 있는 ZrO<sub>2</sub> : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 분자비율을 그래프로 나타낸 것인데, 이 분자비율은 점 A, B, C, D, E, F, G, H, I, K, L, M, N 으로 정해진 연적과 일치한다. 산화지르코늄이





[표 2a]

제 11	제 12	제 13	제 14	제 15	제 16	제 17	제 18
29.2	49.5	49.5	35.2	29.8	49.2	29.2	35.2
110	330	312	342	363	374	342	312
470	575	607	792	622	517	582	—
5.8	4.6	7.1	6.4	5.1	6.2	5.7	15.2
1872	195	927	1529	1742	2027	1027	930
—	897	—	—	—	—	—	—
—	400	—	—	—	—	—	—

## (54) 경구의 범위 請求範圍

## 청구항 1

a) 산화 알루미늄/산화 크롬 혼합 결정체로 형성된 60~98 체적%의 매트릭스 원료와 b) 매트릭스 원료에 혼입되는 2~40 체적%의 산화 지르코늄을 함유하고, c) 안정화 산화물로서, 산화 지르코늄과 안정화 산화물의 혼합물을 기준으로, 10~15 몰%의 하나 또는 그 이상의 세륨, 프라세오디뮴과 테르븀의 산화물 과/또는 0.2~3.5 몰%의 산화 이트륨을 함유하고, d) 산화 지르코늄이 정방정 변태로 존재하도록 안정화 산화물의 첨가량을 선택하고, e) 안정화 산화물을 함유하는 산화 지르코늄과 산화 크롬간의 몰비가 1,000:1 내지 20:1 이고, f) 모든 성분의 합량을 소결 성형체의 100 체적%를 이루도록 하고, g) 산화 지르코늄이 2  $\mu$ m를 초과하지 않는 입자크기를 갖는, 소결 성형체.

## 청구항 2

제1항에 있어서, a) 산화 알루미늄을 기준으로 0.01~2.32 중량%의 산화 크롬 함량을 갖는 산화 알루미늄/산화 크롬 혼합 결정체로 형성된 70 체적% 이상의 매트릭스 원료를 함유하고, b) 매트릭스 원료에 혼입되는 2~30 체적%의 산화 지르코늄을 함유하고, c) 산화 지르코늄과 안정화 산화물을 기준으로, 0.27~2.85 몰%의 산화 이트륨을 함유하고, d) 산화 지르코늄이 정방정 변태로, 2 $\mu$ m를 초과하지 않는 평균 입자크기로 존재하는 소결 성형체.

## 청구항 3

제2항에 있어서, 안정화 산화물을 함유하는 산화 지르코늄과 산화 크롬간의 몰비가 370:1 내지 34:1인 소결 성형체.

## 청구항 4

a) 67.1내지99.2 체적%의 산화 알루미늄과 X가 0.007~0.045인 식  $\text{SrAl}_{1-X}\text{Cr}_X\text{O}_3$ 를 갖는 0.8~32.9 체적%의 혼합 결정체로 이루어지는 60~98 체적%의 매트릭스 원료를 함유하고, b) 2~40 체적%의 이산화 지르코늄이 원료에 혼입되고, c) 안정화 산화물로서, 산화 지르코늄과 안정화 산화물을 기준으로, 10~15 몰%의 하나 또는 그 이상의 세륨, 프라세오디뮴과 테르븀의 산화물 과/또는 0.2~3.5 몰%의 산화 이트륨을 함유하고, d) 산화 지르코늄이 정방정 변태로 존재하도록 안정화 산화물의 첨가량을 선택하고, e) 안정화 산화물을 함유하는 산화 지르코늄과 산화 크롬간의 몰비가 1,000:1 내지 20:1 이고, f) 성분들의 부분이 소결 성형체의 100 체적%를 이루고, g) 산화 지르코늄이 2 $\mu$ m를 초과하지 않는 입자크기를 갖는, 소결 성형체.

## 청구항 5

제4항에 있어서, 매트릭스 원료가 매트릭스 원료를 기준으로 2~25 체적%의 하나 또는 그 이상의 원소 주기를표 IVB와 VB족 금속의 탄화물, 질화물, 질화탄화물을 추가적으로 함유하는 소결 성형체.

## 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 안정화 산화물을 함유한 산화 지르코늄의 산화크롬에 대한 분자비율이 2~5 체적% 산화 지르코늄 1,000:1~100:1, 5~15 체적% 산화 지르코늄 200:1~40:1, 15~30 체적% 산화 지르코늄 100:1~20:1, 30~40 체적% 산화 지르코늄 40:1~20:1의 범위 내에 있는 소결 성형체.

## 청구항 7

제1항에 있어서, 산화 지르코늄의 양이 30 체적%를 초과하지 않는 소결 성형체.



**청구항 8**

제1항에 있어서, 산화 지르코늄이 최소한 95 체적% 까지 정방정 변태를 갖는 소결 성형체.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 전체 산화 지르코늄이 0~5 체적%의 입방정 변태 와/또는 단사정 변태로 존재하는 소결 성형체.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 산화 알루미늄/산화 크롬-혼합 결정체의 평균 입자크기가 0.8~1.5 $\mu\text{m}$ 인 소결 성형체.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 산화 지르코늄의 입자크기가 0.2~1.5 $\mu\text{m}$ 인 소결 성형체.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 불가피하게 들어간 불순물이 소결 성형체를 기준하여 0.5 몰% 미하인 소결 성형체.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 비커즈 경도가 ( $HV_{0.05}$ ) 1,800인 소결 성형체.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 종미와 섬유제품과 금속박을 절단하는데 필요한 절단공구에 사용함을 특징으로 하는 소결 성형체.

**청구항 15**

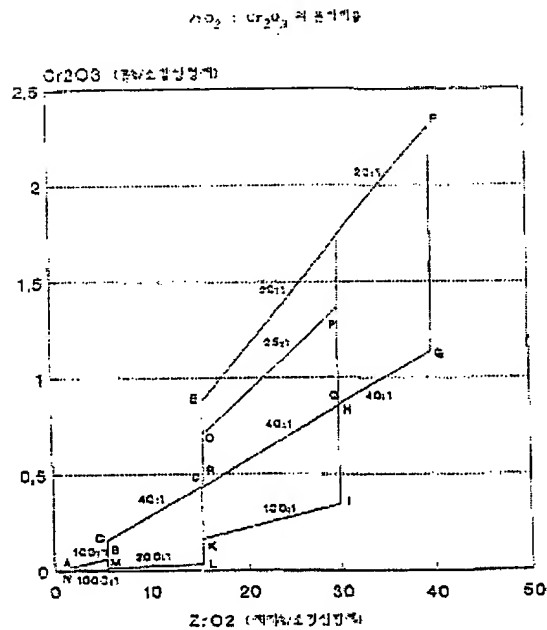
제1항에 있어서, 주철이나 강철 재료를 절단 가공하는데 필요한 절단판에 사용함을 특징으로 하는 소결 성형체.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 주철과 철강 재료를 연속적으로 절단하는데 필요한 절단판에 사용함을 특징으로 하는 소결 성형체.

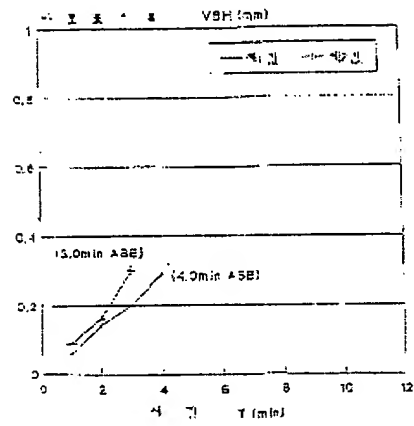
**도면**

**도면1**



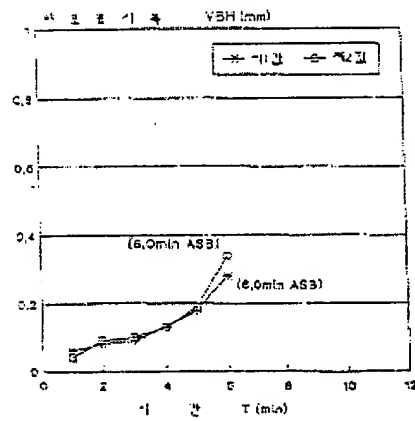
도 B2

절단 조건 :  
 $v_c=1000\text{m/min}$ ;  $f=0.30\text{mm/U}$ ;  $a_p=2.0\text{mm}$



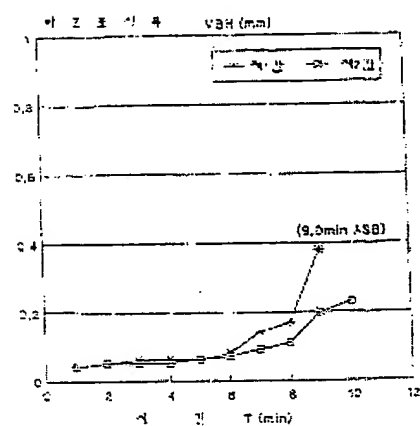
도 B3

절단 조건 :  
 $v_c=1000\text{m/min}$ ;  $f=0.30\text{mm/U}$ ;  $a_p=2.0\text{mm}$



도 B4

경면처리법 Ck 51

 $v_n=1000\text{m/min}$ ;  $f=0.10\text{mm/U}$ ;  $ap=2.0\text{mm}$ 

도 B5



도 B6



5. 217

